

синтеза. Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы фосфата олова (IV), модифицированные ацетатом меди (II) – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и ацетатом хрома (III) – $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и изучены их ионообменные и физико-химические свойства. Синтез осуществляли методами прямого и высокотемпературного осаждения. Модификатор вводился в момент синтеза.

Полученные образцы были исследованы физико-химическими методами: ИК–спектроскопией, рентгеноструктурным анализом и термогравиметрическим методом, а также при помощи электронного микроскопа. Исследования показали, что с увеличением концентрации модификатора, происходит укрупнение частиц за счет того, что свободные поры сорбента занимает модификатор, делая его поверхность аморфной.

В результате исследования методом потенциометрического титрования в системе H^+/Na^+ определены константы ионизации сорбентов. Установлено, что образцы являются слабокислотными катионитами.

Определены оптимальные условия сорбции: $\text{pH}=5$, соотношение твердой фазы к жидкой фазе, равное 1:100 и время сорбции 6 час.

Ряды селективности для щелочных и переходных металлов соответственно: $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ и $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ - для образцов, модифицированных ацетатом меди, $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ и $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ - для образцов, модифицированных ацетатом хрома.

Синтезированные образцы могут быть использованы для очистки сточных вод, например, при электрохимическом никелировании.

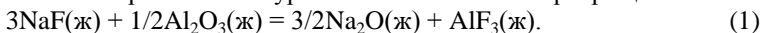
ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

Працкова С.Е., Тюрин А.Г.

Челябинский государственный университет
454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, д. 129

Оксидно-фторидные расплавы системы $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ представляют собой электролит при электрохимическом получении алюминия [1]. Этим объясняется важность и технологическое значение проводимой работы.

Система $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} / \text{F}^-, \text{O}^{2-}$ является четверной взаимной системой, компоненты которой связаны уравнением взаимного превращения



Рассматривая расплав системы Na^+ , Al^{3+} / F^- , O^{2-} как ионный раствор, в рамках обобщённой теории «регулярных» ионных растворов [2] введём следующие обозначения: Na^+ - первый катион (катионная доля x_1), Al^{3+} - второй катион (x_2), F^- - первый анион (анионная доля y_1), O^{2-} - второй анион (y_2). Причём $\Delta G_T^o(1) = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12} = -(390 \pm 7) \cdot 10^3 + (41,1 \pm 0,8) \cdot T$, Дж.

Активности компонентов оксидно-фторидного расплава:

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{NaF})_{\text{ж}}} = & RT \ln x_1 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} + y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + \\ & + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + \\ & + x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{1,1}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{1,2}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{1,3}^{12}] + x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{2,1}^{12} + \\ & + (1-2y_1) \cdot Q_{2,2}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{2,3}^{12}]; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{NaO}_3)_{\text{ж}}} = & RT \ln x_1^2 y_2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} + 2y_1 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + \\ & + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + 2y_2 x_2^2 \cdot [2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1-2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2-3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + \\ & + x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{1,1}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{1,2}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{1,3}^{12}] + x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{2,1}^{12} + \\ & + 2y_2 \cdot Q_{2,2}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{2,3}^{12}]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}} = & RT \ln x_2^2 y_2^3 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{22}^{11} + 2y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + \\ & + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + 2y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + \\ & + 3x_1 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{1,1}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{1,2}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{1,3}^{12}] + 3x_2 y_1^2 \cdot [(1-2y_2) \cdot Q_{2,1}^{12} + \\ & + 2y_2 \cdot Q_{2,2}^{12} + y_2(2-3y_2) \cdot Q_{2,3}^{12}]; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{(\text{AlF}_3)_{\text{ж}}} = & RT \ln x_2 y_1^3 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + y_1 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + \\ & + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)}] + y_2 x_1^2 \cdot [(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)}] + \\ & + 3x_1 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{1,1}^{12} + (1-2y_1) \cdot Q_{1,2}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{1,3}^{12}] + 3x_2 y_2^2 \cdot [2y_1 \cdot Q_{2,1}^{12} + \\ & + (1-2y_1) \cdot Q_{2,2}^{12} + y_1(2-3y_1) \cdot Q_{2,3}^{12}]. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\xi = (y_1 + 2y_2)/(x_1 + 3x_2)$; $Q_{12}^{(1,1)} = -9,06 \cdot 10^4 + 15,1 \cdot T - 0,006 \cdot T^2$, кДж/моль; $Q_{12}^{(1,2)} = -271 + 0,173 \cdot T - 2,078 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ кДж/моль; $Q_{12}^{(1,3)} = 0$ кДж/моль – энергетические параметры теории, характеризующие концентрационную и температурную зависимости функции смешения жидких фторидов системы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$; $Q_{12}^{(2,1)} = -273,8 + 0,3 \cdot T$ кДж/моль; $Q_{12}^{(2,2)} = 427,0 - 0,2 \cdot T$ кДж/моль; $Q_{12}^{(2,3)} = -544,3 - 0,15 \cdot T$ кДж/моль – характеристики системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$; $Q_{1,1}^{12} = -27$ кДж/моль; $Q_{1,2}^{12} = -11$

кДж/моль; $Q_{(1,3)}^{12} = 15,7$ кДж/моль – характеристики системы $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{O}$;
 $Q_{(2,1)}^{12} = -12,0$ кДж/моль; $Q_{(2,2)}^{12} = -34,5$ кДж/моль; $Q_{(2,3)}^{12} = 0$ кДж/моль –
характеристики системы $\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

1. Лыкасов А.А., Рысс Г.М. Общая металлургия. Ч.3. Металлургия алюминия. Челябинск:Изд – во ЮУрГУ, 2000. 52с.

2. Тюрин А.Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов // Металлы. 1993. №2. с.49 – 56.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ

Прокофьева А.В., Тонкушина М.О., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Нанокластерные полиоксометаллаты – сравнительно молодой класс соединений. Особый интерес вызывают сферические молекулы кластеров данного класса диаметром порядка 3 нм. Они имеют внутреннюю полость, поры, обеспечивающие возможность обмена гостевыми молекулами с окружающей средой, в растворе диссоциируют с образованием сферического полиоксоаниона, что позволяет управлять их движением с помощью электрического поля. Все это делает их перспективными для исследования возможности их применения в качестве нанокapsул или наноядер для адресной доставки лекарств в организме.

Ранее проведенные исследования показали, что наиболее интересен с этой точки зрения кластер
 $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]$
 $\cdot 150\text{H}_2\text{O} - \text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$.

Он не оказывал токсического действия на организм экспериментальных животных (крыс), не накапливался в нем, диссоциируя на составные компоненты.

В литературе имеется недостаточно информации о физико-химических свойствах данного соединения, без которых невозможно дальнейшее продвижение исследований по адресной доставке лекарственных средств. Одним из таких свойств является кинетика разложения полиоксометаллатов в растворах. В разбавленных растворах нанокластерные полиоксометаллаты разрушаются, но скорость данного процесса может быть достаточно низкой для того, чтобы обеспечить выполнение функции по адресной доставке веществ. Мы изучили